

Journal of Organometallic Chemistry, 420 (1991) 53–56
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22116

Darstellung und Struktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$

Klaus Berhalter und Ulf Thewalt *

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
 W-7900 Ulm (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Juni 1991)

Abstract

Reduction of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ with aluminium foil in THF leads to the titanium(III) complex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$. An X-ray structure determination shows the complex to possess a covalent rather than an ionic structure.

Zusammenfassung

Bei der Reduktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ mit Aluminiumfolie in THF entsteht der Titan(III)-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$. Eine Röntgenstrukturbestimmung ergibt, dass er kovalent gebaut ist.

Das Ti-Atom in der $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baueinheit besitzt eine hohe Tendenz, durch die Anlagerung von zwei zusätzlichen Liganden Tetraederkonfiguration zu erreichen. Als zusätzliche Liganden kommen sowohl anionische als auch neutrale Spezies in Frage. Beispiele für solche Komplexe gibt es wie Sand am Meer [1]. Selbst mit solch schwach-basischen Anionen wie Trifluormethansulfonatanionen bilden sich kovalente Verbindungen vom Cp_2TiX_2 -Typ und nicht ionische $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}\text{X}_2^-$ -Verbindungen [2]. Gilt Entsprechendes auch für die $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Baueinheit? Um einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern, haben wir $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ mit Aluminium in THF reduziert und an dem Reaktionsprodukt eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt.

Die sehr sauerstoff-empfindliche, bei der Reduktion entstehende Verbindung ist tiefblau. Nach dem Überschichten der THF-Lösung mit Toluol kristallisiert sie aus. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 zeigt ein überraschend scharfes Signal für die Cp-Protonen bei $\delta = 6.7$ ppm. Die Reduktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ in Toluol statt THF führte zu Produkten, von denen wir keine Kristalle erhalten konnten.

Wie Fig. 1, das Ergebnis der Röntgenuntersuchung, zeigt, sind vier Liganden am Titan-Zentrum gebunden. Demnach gilt auch für die $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Gruppe, dass eher der schwach-basische SO_3CF_3^- -Ligand "akzeptiert" wird, als dass eine Tetraederkoordinationsstelle am Ti^{III} -Zentrum unbesetzt bleibt [3*].

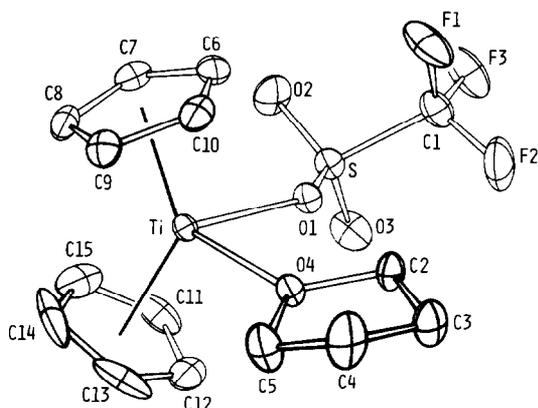


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung eines $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$ -Moleküls.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})^a$

Ti–O(1)	2.148(2)	S–O(1)	1.464(3)
Ti–O(4)	2.180(2)	S–O(2)	1.419(4)
Ti–C(6)	2.406(5)	S–O(3)	1.427(4)
Ti–C(7)	2.355(5)	S–C(1)	1.804(5)
Ti–C(8)	2.351(4)		
Ti–C(9)	2.376(4)	O(1)–Ti–O(4)	79.5(1)
Ti–C(10)	2.427(4)	Z(6)–Ti–Z(11)	135.1(3)
Ti–C(11)	2.372(6)	O(1)–S–C(1)	101.0(2)
Ti–C(12)	2.361(6)	O(1)–S–O(2)	114.0(2)
Ti–C(13)	2.364(7)	O(1)–S–O(3)	113.6(2)
Ti–C(14)	2.348(8)	Ti–O(1)–S	137.4(2)
Ti–C(15)	2.356(8)	Ti–O(4)–C(2)	128.4(2)
Ti–Z(6)	2.07	Ti–O(4)–C(5)	121.7(3)
Ti–Z(11)	2.07	C(2)–O(4)–C(5)	109.1(3)

^a Mit Z(6) und Z(11) sind die Zentren der C_5 -Ringe bezeichnet, welche C(6) bzw. C(11) enthalten.

Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Ti–O(triflat)-Abstand ist mit 2.148(2) Å – wie zu erwarten – deutlich länger als in der Ti^{IV} -Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (2.000(7) und 2.003(7) Å [2]). Der Ti–O(THF)-Abstand weist mit 2.180(2) Å eine ähnliche Länge wie in dem Titan(III)-Komplexkation $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{aceton})(\text{THF})]^+$ auf (2.21 Å) [4].

Experimentelles

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$

Das benutzte THF war über Na/K getrocknet worden. Die Umsetzungen erfolgten unter Argon. Eine Lösung von 1.24 g Cp_2TiCl_2 (5.0 mmol) in 60 ml THF wurde mit einer Lösung von 2.56 g AgSO_3CF_3 (10.0 mmol) versetzt. Nach 40 min

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Rühren bei Raumtemperatur wurde zur Entfernung des ausgefallenen AgCl filtriert. Die Reduktion des in der Lösung vorliegenden $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ erfolgte mit überschüssiger, kleingeschnittener Al-Folie (0.5 g, 18.5 mmol), aktiviert mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die tiefblaue Lösung filtriert, im Vakuum eingeeengt und an Sephadex LH-20 chromatographiert. Säulenlänge und Durchmesser: 70 bzw. 2.5 cm. Das benutzte Sephadex war zuvor bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ torr getrocknet und mit Argon gesättigt worden. Das Packen der Säule war ebenfalls unter Argon erfolgt. Als flüssige Phase eignet sich THF: Die relativ schnell laufenden gelben und roten Oxidationsprodukte liessen sich gut vom langsamer laufenden $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$ trennen, dessen erhaltene Lösung dann auf ca. 20 ml eingeeengt und mit 30 ml Toluol überschichtet wurde. Innerhalb von 24 h kristallisierte der Komplex bei -35°C in Form kupfervitriolblauer Nadeln aus. Ausbeute: 0.91 g (46%). Gef.: C, 44.8; H, 4.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{O}_4\text{STi}$ (399.24) ber.: C, 45.13; H, 4.54%.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Der Kristall war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Z 4; a 12.590(2), b 13.728(2), c 9.777(1) Å, β 94.14(2)°. $D_{\text{gem.}}$ 1.56 (unter Zersetzung in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$); $D_{\text{ber.}}$ 1.573 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: θ_{max} 25°; 3302 unabhängige Reflexe; keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 6.1

Tabelle 2

Atomparameter von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.08520(5)	0.24855(5)	0.52130(6)	0.033(1)
S	0.22912(8)	0.08587(8)	0.35353(9)	0.045(1)
O(1)	0.1817(2)	0.1257(2)	0.4740(2)	0.042(1)
O(2)	0.2691(3)	0.1576(3)	0.2663(3)	0.080(2)
O(3)	0.1696(3)	0.0076(3)	0.2898(3)	0.077(2)
O(4)	0.0827(2)	0.1660(2)	0.7115(2)	0.045(1)
F(1)	0.4083(2)	0.0924(3)	0.5012(4)	0.119(3)
F(2)	0.3249(3)	-0.0401(3)	0.5189(4)	0.116(3)
F(3)	0.4045(2)	-0.0123(3)	0.3397(3)	0.109(3)
C(1)	0.3465(4)	0.0277(4)	0.4324(4)	0.063(3)
C(2)	0.1556(3)	0.0901(3)	0.7631(4)	0.054(2)
C(3)	0.1272(4)	0.0685(4)	0.9062(5)	0.078(3)
C(4)	0.0680(6)	0.1553(5)	0.9488(5)	0.109(5)
C(5)	0.0137(4)	0.1936(5)	0.8193(5)	0.088(4)
C(6)	0.2620(3)	0.3137(3)	0.5628(5)	0.061(3)
C(7)	0.2115(4)	0.3592(3)	0.4460(4)	0.058(3)
C(8)	0.1268(4)	0.4137(3)	0.4908(4)	0.057(3)
C(9)	0.1235(4)	0.3999(3)	0.6322(4)	0.059(3)
C(10)	0.2086(4)	0.3388(3)	0.6757(4)	0.060(3)
C(11)	-0.0234(4)	0.1783(5)	0.3390(6)	0.079(4)
C(12)	-0.0653(4)	0.1522(4)	0.4557(6)	0.078(4)
C(13)	-0.1021(4)	0.2330(8)	0.5141(6)	0.105(6)
C(14)	-0.0796(7)	0.3097(5)	0.4320(13)	0.142(8)
C(15)	-0.0322(5)	0.2745(7)	0.3259(7)	0.109(5)

cm^{-1}). Zu den weiteren Rechnungen die 2209 Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$ benutzt. Strukturlösung mittels Schweratomtechnik. Alle H-Atome lokalisiert und für F_c berücksichtigt, aber nicht verfeinert. $R = 0.042$. SHELX76-Programmsystem [5]. Atomparameter siehe Tabelle 2. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55602, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Besondere Aspekte der Komplexchemie" sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

Literatur und Bemerkungen

- 1 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds. Parts 2 to 5, 1980 bis 1990.
- 2 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Kristallogr., 153 (1980) 307.
- 3 Die Diethylether enthaltende Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF}) \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kristallisiert aus, wenn die THF-Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$ mit $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ überschichtet wird. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/c$, mit a 29.187(3), b 7.799(1), c 18.230(2) Å, β 92.71(3)° und $Z = 8$. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass das $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{THF})$ -Molekül die gleiche Struktur wie in der etherfreien Phase besitzt. Wegen des stark fehlgeordneten Kristallethers sind die Atomparameter allerdings mit relativ grossen Fehlern behaftet.
- 4 R. Allmann, V. Bätzel, R. Pfeil und G. Schmid, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1329.
- 5 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Universität Göttingen.